

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-232509

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 9/09

(21)Application number : 09-350428

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 19.12.1997

(72)Inventor-: AYAKI YASUKAZU
FUKUI TETSURO
BABA YOSHINOBU
IKEDA TAKESHI
ITABASHI HITOSHI

(30)Priority

Priority number : 08340760

Priority date : 20.12.1996

Priority country : JP

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner which has minute grain size and narrow grain size distribution and simultaneously satisfies both high picture quality and low temp. fixation of the picture.

SOLUTION: In the electrostatic charge image developing toner containing at least a colorant and a binding resin, the toner contains 0.1 to 15 pts.wt. colorant per 100 pts.wt. binding resin, number average particle size (Dn) is 0.5 to 6.0 μ m, grain size distribution index (Dv/Dn) is 1.0 to 1.3, variation coefficient of number distribution is 20%. Further, the toner contains 0.1 to 5wt.% methanol-soluble resin component extracted by a first Soxhlet extraction by methanol, 50 to 99wt.% THF-soluble resin component extracted by a second Soxhlet extraction by tetrahydrofuran(THF) after the first Soxhlet extraction by methanol and a relation between maximum glass transition point of the methanol-soluble resin component (Tg2) and maximum glass transition point of the THF-soluble resin component (Tg1) satisfies formulas: $0 < Tg2 - Tg1 \leq 150(^{\circ}C)$, $Tg1 \leq 50(^{\circ}C)$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3486548

特開平10-232509

(43)公開日 平成10年(1998)9月2日

(51) H ₂ O G O 3 G	機房底号 9/07 9/08 9/09
(61) 出願番号 特願平9-350428	(71) 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72) 発明者 平成9年(1997)12月19日	(72) 発明者 植木 健和 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(81) 優先権主張番号 特願平8-340750	(73) 発明者 福井 智樹 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(82) 優先日 平8(1996)12月20日	(74) 代理人 外理士 森田 敏介 (外1名)
(83) 優先権主張国 日本(JP)	

(54) 【発明の名称】 貯重荷物取扱用トナ一及びその製造方法

(57) 〔里約〕

【説明】 画像の高画質化と低放射線性を同時に満足する微粒性かつ粒度分布が狭い微粒焼結用トナーを要供することである。

【結核平酸】 本発明は、少なくとも青色及び緑色の顔料を含有する熱電変換型太陽トナーであって、該トナーは、樹脂相当100重量部に対して着色量を0.1乃至1.6重量部含有し、顔料平均粒子径(D₀)が0.5乃至6.0μmであり、粒度分布指数(D₉₀/D₁₀)が1.0乃至1.3であり、粒度分布の変動係数が2.0%以下であり、該トナーは、メタノールによる第1のソックスレー抽出により抽出されるメタノール可溶抽出成分を5.0乃至89重量%含有し、メタノール可溶抽出成分の最大ガラス転移点(T_{g1})の値は、下式を満足することとを特徴とする。

 $0 < T_{B2} - T_{B1} \leq 180 \text{ } (^{\circ}\text{C}), T_{B1} \geq 50 \text{ } (^{\circ}\text{C})$

【特作請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも着色剤及び結着剤を含む、
 る抄紙荷役機現使用トナーであって、

以下に示す。該著者は、該著者100重量部に対して着色料を0.1重量部乃至15重量部含有し、固形平均粒子径(Dn)が0.5μm乃至8.0μmであり、粒度分布指数(Dv/Dn)が1.0乃至1.3であり、固形分布の運動係数が20%以下であり、

賦トナーは、メタノールによる第1のソックスレー抽出により抽出されるメタノール可溶組成成分を0.1質量%乃至5質量%含有し、メタノールによる第1のソックスレー抽出のあとに抽出される第2のソックスレー抽出に抽出されるメタノール可溶組成成分を5.0質量%乃至9.9質量%含有し、メタノール可溶組成成分の重量がガラス転移点 (T_g) と T_H F可溶組成成分の最大ガラス転移点 (T_{g1}) の間が

下記式

 $0 < T_{g2} - T_{g1} \leq 150 \text{ (}^\circ\text{C)}, T_{g1} \geq 50 \text{ (}^\circ\text{C)}$
を満足することを特徴とする熱電荷管理用トナリ。

【請求項2】 試トナーは、偏重平均分子径 (M_n) が $1 \mu m$ 乃至 $5 \mu m$ であり、粒度分布指数 (D_w/D_n) は 1.0 乃至 1.2 、粒度分布の変動係数が 18% 以下であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷電現象用トナー。

【請求項3】 酸ナトリは、該THF可溶樹脂成分のGPCによるポリスチレン換算の分子量分布において、分子量2000乃至100000の間にピークを有し、分子量200乃至1000の成分を3重量%以下含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の電荷制御膜。 酸ナトリ

【請求項4】 改メタノール可溶相成分は、活性基を有する樹脂を含有していることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の単電荷使用膜用トナー。

【請求項5】 該トナーは、(1)重合用溶媒に溶解可能な重合体であり、かつ重合により生成する重合体は、重合用溶媒に溶解しない重合性単量体、及び、(11)該重合用溶媒中に可溶である重合体組成物を含有することによって重合反応系を形成し、該重合反応系中で重合性単量体を重合して得られたトナー粒子を含む、該重合体組成物を重合したトナー粒子表面近傍に含有されていることとを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1つに記載の有機電光複合材料を用いたトナー。

【例事項6】 (1) 重合用剤強に溶解可能であり、カ
ツ重合により生成する重合体は、該重合用剤強に溶解し
ない重合性単量体、及び、(11) 該重合用剤強に不可溶な
重合性単量体を該重合用剤強に溶解して重合反応に供す
ものである工程、
該重合反応に系中、該重合性単量体を重合して重合分子を含有
形成する工程、

は重合粒子を洗淨用溶媒で洗淨する工程、及びは洗淨さ

(2)

れた監台飯子からトナーを生成する工程を有する印像荷
受現用トナーの製造方法であつて、

吹置合用溶液が、(i)メタノール、エタノール又はそれらの低分子の重量%乃至99.9重量%及び(1)水を少なくとも含有する割合用混合溶液であり、
 吹置合用溶液が、(iii)下式(1)

$C_n H_{2n+1} OH$ (1)
(式中、 n は1〜6の整数を示す)に示される飽和アルコール30重量%以上及び(iiv)水を少なくとも含有する洗滌用懸液組成物であり、

得られたトナーは、少なくとも着色剤及び結着剤を含
有しており、
該トナーは、結着剤相100重量部に於いて着色剤を
0.1重量部乃至15重量部含有し、個平均粒子径
(Dn)が0.5μm乃至6.0μmであり、粒度分布
指数(Dv_{0.5}/Dn)が1.0乃至1.3であり、個散分
布の強度指数が20%以下であり、

該ターナーは、メタノールによる第1のソックスレー抽出により抽出されるメタノール可溶性部分(Ⅰ)と、減圧蒸留により抽出されるメタノール不溶性部分(Ⅱ)を含有し、メタノール乃至8重量%を含む、メタノール/テトラヒドロフラン(THF)による第2のソックスレー抽出により抽出されるTHF可溶性抽出成分その重量が乃至8重量%含み、メタノール可溶性部分の乾燥ガラス転移点(T_g)とTHF可溶性部分の最大ガラス転移点(T_{g1})の関係が下記式に示す範囲にあることを要する。

 $0 < T_{g2} - T_{g1} \leq 150 \text{ } (^{\circ}\text{C})$ 、 $T_{g1} \geq 50 \text{ } (^{\circ}\text{C})$ を満足する一と検出とするトナーの製造方法。

【請求項7】 皮洗淨用溶媒が、0.1重量%乃至70重量%の水を含有していることを特徴とする請求項6に記載のトナーの製造方法。

【精洗項8】 精洗工程において該洗用槽中で洗
した後、最後に水で洗淨する第2の洗淨工程を有するこ
とを特徴とする精洗項6又は7に記載のトナーの製造方
法。

【請求項9】 該トナーは、個体平均粒子径 (D_n) が $1\mu\text{m}$ 乃至 $5\mu\text{m}$ であり、粒度分布指数 (D_v/D_n) が1.0乃至1.2、個体分の炭素質成分が18%以下であることを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項10】 該トナーは、該HPE可溶組成分のG₁PCによるポリスチレン熱算の分子重量分布において、分子重量20000乃至100000の領域に最大値を有し、分子重量200乃至1000の成分を3重量%以下含有することを特徴とする請求項6乃至9のいづれかに従った製造方法。

【請求項11】 該メタノール可溶樹脂成分は、極微量を有する樹脂を含有していることを特徴とする請求項6乃至10のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項12】 反トナーを生成する工程は、装置合短

子を乾燥する工程を含むことを特徴とする請求項6乃至11のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項13】 該トナーを生成する工程は、同重合粒
子を分級する工程を含むことを特徴とする請求項8乃至
12のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項14】 成トナーを生成する工程は、炭素重合粒
子を着色する工程を含むことも特徴とする請求項6乃至
13のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】
 1990年12月1日 日本国特許庁長官 特許第550001号

【知明の属する技術分野】本発明は、計測精度を改善する電子写真の図像形成に用いられる静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

{0002}

[illegible]

【0003】上述のようなトナーは、一般に主成分が有機樹脂、着色剤及び着色剤からなり、さらに必要に応じて荷電制御剤を含有する粒子である。通常その粒子の径は約10μm以下であり、形状は球形である。このトナーは一般に複写機や印刷機の定着剤として用いられる。

に船可塑性樹脂中に染料、顔料あるいは磁性体の如き着色剤を配合、溶解し、着色剤を均一に懸可塑性樹脂中に分散させた後、粉碎及び分組する、いわゆる粉碎法によって製造されている。

【0004】近年電子写真法を用いた画像形成装置は、単なる文字原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、高品質なフルカラー出力、コンピュータうだけなく、高品質なフルカラー出力、コンピュータ

さらに、コンピュータの汎用化とともにプリンターもパーソナル分野においても使用され、それに伴い、低価格高機能化のために定着温度を下げた要求も現われてきた。

度になり、トナードからの物質向上、定着性向上の如き
性向上が達成できなければ、優れた固液形成が成り立
たなくなってくる。

として、トナーの粒子径を小さくする方法がある。確かに粒子径が μm まで小さくすることによって画質、解像度の向上が達成されてきた。

【0007】しかし、従来のようなトナー

1. トナーの枚数を小さくしようとして強い駆動力を付与すると、粉砕装置に依存的降粉が懸念することが因であらう。5乃至10枚の間に1枚の降粉が懸念することが因であることと、さらに分散操作においてもトナーが分散度化すると粉体の流動能力のために配重分布をある程度まで減らさないとシヤッターが故障することができ、その結果、トナーの消費量が激増が原因となり、国産の飛びぬけやカブリといった問題を生じる。

【0008】このようなトナーの小粒径化さらには粒度分布のシャープ化を改善するために重合法によるトナー製造が提案されている。例えば、特公平6-52432号公報や特開平5-93002号公報に $1\sim10\mu\text{m}$ 程度で粒径分布がシャープな粒子を製造する方法が開示されている。

【00001】しかし、このような数値分布がシャープなピークを示すことは驚異性を探れているが、反面静置した場合には最も劣悪化する事によって、特に高塩度域における数値によってトナーが凝集するとという問題が生じる。トナー又は吸着剤が凝集すると、帯電不良が発生しやすく、結果として現像された画像の解像度が低下する問題を引き起こす。

【0010】これはまた、トナーの微粒化、さらに低固定着化をはかるためには着弾脂のガラス転移温度を下げたり、平均分子量を下げたときに特に顕著な問題として現れる。

【0011】
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、画像の画質向上と低照度性を同時に満足する微点状かつ広度分布がよい単電所像現像用トナー及びその製造方法を提供することである。

【0012】本発明の目的は、高圧下に設置されてもト
ナー一極系、現象別遊離が起らず、流動性に優れ、帯電
が良好に行われ、高価な画像を得られる静電荷電現象
を用いたトナーおよびその製造方法を提供することを目的とす
る。

【0013】
問題を解決するための手段】本発明は、少なくともも着色剤及び粘着剤を含有する静電荷像現像用トナーであって、はトナーは、炭素粉、100重量部に対して着色

利を0.1質量%乃至1.5質量%含有し、固液平均粒子径(Dn)が0.5μm乃至6.0μmであり、粒度分布係数(Dv/Dn)が1.0乃至1.3であり、固液平均粒子径(Dv/Dn)が2.0%以下であり、降トナーは、メタノールによる固液のソックスレー抽出により抽出される。

メタノール可溶抽出成分を 0.1 重量%乃至 5 重量%含有し、メタノールによる第 1 のソックスレー抽出のあとに、メタノールによる第 2 のソックスレー抽出のあとに、メタノール可溶抽出成分を 50 重量%乃至 95 重量%含有し、メタノール可溶抽出成分の最も高ガラス転移点 (T_{g2}) と T_{HF} 可溶抽出成分の最

大ガラス転移点 (T_{g1}) の領域が下記大
 $0 < T_{g2} - T_{g1} \leq 150$ (°C)、 $T_{g1} \geq 50$ (°C)
を満足することを特徴とする特電荷現像用トナーに属
する。

【0014】さらに、本発明は、(i)重合用溶媒中に溶解可能であり、かつ重合により生成する重合体は、該重合用溶媒に溶解しない重合性単量体、及び、(ii)該重合用溶媒中に可溶である重合体組成物を該重合用溶媒中に溶解して重合反応系を形成する工程、該重合反応系中で重合した重合体を抽出し、抽出液を乾燥することを含む。

[illegible]

$C_n H_{2n+1} OH$ (I)
(式中、 n は1~5の整数を示す)に示される飽和アルコール30重量%以上及び(iv)水を少なくとも含有する使用用混合溶媒であり、得られたトナーは、少なく

とし着色剤及び結着樹脂を含有しており、炭トナーは、
結着樹脂10重量部に対して着色剤を0.1重量部乃至
至15重量部含有し、細数平均粒子径 (D_n) が0.5
 μm 乃至6.0 μm であり、粒度分布指数 (D_w/D_n) が1.3
より大である。

20%以下であり、該ターナーは、メタノールによる第1のソックスレー抽出により抽出されるメタノール可溶性成分を0.1重量%乃至5重量%含有し、メタノール抽出成分を0.1重量%乃至5重量%抽出のものとテトラヒドロフラン (THF) による第2のソックスレー抽出により抽出される第1のソックスレー抽出のものとを含有する。

出されるTHF可溶樹脂成分と50重量%乃至90重量%含有し、メタノール可溶樹脂成分の最高がラス転移点(T_{g2})とTHF可溶樹脂成分の最大ガラス転移点(T_{g1})の間に下記式

0 < T_{g2} - T_{g1} ≤ 150 (°C)、T_{g1} ≥ 250 (°C) を満足すること特徴とするトナーの製造方法に関する。

【実例の実態の形態】本発明の特徴の一つは、静電荷保持現象用トナーが、0.5乃至8.0 μ mの粒径平均値を有し、粒径径、0.5乃至1.3の粒度分布指数 (D_{w}/D_{n}) を有し、2.0%以下の粒度分布の変動係数を有していることにある。

【0018】本発明者の詳細な検討によると、平均粒径が0.5乃至6.0 μm であるような微細径のトナーにおいて、濃縮に對して忠実な現象を行うことができる。とがわかつた。さらにこのような微細径のトナーにおける密度分布の特性値 (Dv/Dn) が1.0乃至1.3、固相重量の平均粒径が20%以下であることが、希望の性質をなすために必要であることも見出した。ばらつきをなすために必要であることも見出した。

【0017】このように微細化で比重が増ったトナーの重量におけるパッキング及びそれに伴うトナーの偏重を防止するために、トナー粒子表面近部にメタノール（第1の溶剤）とブツクスレス抽出により抽出されたメタノール（第2の溶剤）を含む成分を、1乃至5、0質量%含有し、メタノール可溶脂質成分を除去したものとTHFによる第2のブツクスレス抽出により加増したものとTHF不溶脂質成分が5.0乃至9.9質量%含有することが効果的であることがわかった。

【0018】メタノールに溶ける成分としては、トナー製造時に使用する重合体組成物、若干のトナーは重合体組成物の成分量成分、残留モノマー、開始剤及びその他はあり得る。

【0019】本発明において、メタノール可溶樹脂成分の含有量が0.1重量%未満の場合には、表面の品質が不十分で十分な経路防止の作用がなされず、5.0重量%を超えた場合には、このメタノール可溶樹脂成分は、ガラス転移温度が高いため経路防止の作用が良好に行われる反面、柔軟性に劣るようになる。

【0020】メタノール可溶抽出成分最高ガラス転移点
 である(T_{g2})がメタノールによる第1のソックスレー抽
 出後のあとのTHFによる第2のソックスレー抽出により
 THF可溶抽出成分の最大ガラス転移点(T_{g3})よりも低くなる
 下での設置によるトナー練成が非常に悪くなる傾向が
 ある。従って、メタノールに可溶な抽出成分のガラス転

移動度 (Tg2) も重要であり、それがTfD可溶相組成成分のガラス転移温度 (Tg1) よりも高くなることで、メタノール可溶相組成成分を0.1乃至、0重量%の含有する成分にトナー粒子表面が覆覆となり粒子同士との凝集を防止すると同時にトナーの定着性も良好にすることが可能となる。

〔0021〕このトナー粒子表面がいくらか頁質となつても、トナー粒子表面となるメタノール可溶部成分はほとんどなく、トナー粒子表面層は薄層であることから、トナー粒子の内部となるTHF可溶部成分の最大ガラス転移点 (T_g) は、50℃以上であることが重要であ

(0022) とは本実験のトーナーは、炭トナーに含有されるTHF可溶性組成分のGPCによるポリスチレン標準の分子区分別において、分子量200乃至1000000の順に極大値を有し、分子量200乃至1000000の成分を3重量%以下含有する。すなわち、本実験の炭トナーは、比較的分子量でありながら、低分子量成分である分子量200乃至1000000の成分を3重量%以下に抑えることにより、むしろ炭トナー粒子の凝集を防止とともに底層腐食化を減少することが可能となった。

【0023】本発明のトナーは、従来知られている方法により製造できるが、好ましくは重合法により直接トナーにより製造できるが、好ましくは重合法により直接トナーは、一粒子を製造する方法が好ましい。中でもトナーは、

(5)

(一) 重合用溶媒に溶解可能であり、かつ重合により生ずる重合体は、重合用溶媒に溶解しない重合性量を増加し、重合体の少くとも含有する重合性量基団化合物、及び、(二) 重合用溶媒に可溶である重合性基団化合物を溶解して重合反応系を調製する工程；該重合反応系中では重

合性樹脂と成形物を重合する工程；該重合により得られた重合粒子を洗淨用溶剤で洗淨する工程；及び洗淨された重合粒子からトナーを生成する工程を有するトナーの製造方法。さらに、その製造方法によることが好ましい。

において、塩化合用樹脂が、メタノール、エタノール又はそれらの混合物を重合用重合剤基準で3.0乃至9.9重量%及び水を少なくとも含むする重合用重合剤中であり、該洗浄用樹脂が、下記式(1)

$C_n H_{2n+1} OH$ (1)

(式中、 n は1~5の整数を示す)に示される飽和アルコールを洗浄用配合溶剤基準で30重量%以上及び水を少なくとも含有する洗浄用配合溶剤であることが好ましい。

(0024) さらに本要項においては、炭素浄工程に使用する炭素用粉煤が0.1乃至70.0重量%、好ましくは0.5乃至65.0重量%の水を含有していることが好ましい。さらに好ましくは炭素浄工程において炭素用粉煤で炭素浄した後、炭化に水で炭素する第2の炭素用粉煤で炭素浄することが好ましい。

【0025】このように重合用塩がメタノール、エタノール又はそれらの混合物を90乃至99.9質量%含有し、純溶用塩は水で0.1乃至70.0質量%含有すること、重合体抽出物と所望量表面に隣すること、かつ分子重量分布のピークを比較的低分子量にするとき、かつ分子重量200乃至1000の増加分成分を極力とよみに分る200乃至1000の増加分成分を極力

抑えることができ、高閣閣下でのトナーの散逸を防止すると同時に低濃度での定着性が良好になるという効果が得られる。

【0026】洗淨工程において、上記(1)で示される飽和アルコールを30重量%以上含有する重合溶媒で溶解回収液することにより良好に重合体組成物とトナー表面に存在させることが出来る。好ましくは洗淨に使用可能な重合溶剤は重合時に使用する重合用混合溶剤と同様のあるいは性質が近いものである。さらに、重合溶剤のいずれは水溶性になっていることである。

最後の洗淨には排水行なっていることが上述の説明のように非常に改善を行うためには好ましい。

【0027】本発明の構成については上野組に譲へる。
 【0028】本発明のトナーは、個数平均粒径 (Dn) が0.5乃至6.0 μm 、好ましくは1.0乃至5.0 μm であることが必要であり、これは、電荷付着阻害も少なくとどトナー得るためである。Dnが0.5 μm より小さくなるとトナーがライナリダーとしての吸り強いが困難になる。Dnが6.0 μm を超えると微小ドット精微を患患に現出でもなくなくなつてくるために特にハイライトの再現性が劣るようになる。

【0029】 体積平均径 (D_v) と個数平均径 (D_n) との比である偏度分布指数 (D_v/D_n) の値は、1.0乃至1.3であることが良く、好ましくは、1.0乃至1.2であることが良い。さらに、偏度分布の変動係数が20%以下であることが良く、好ましくは18%以下であることが良い。変動係数は下記式により求められる。

$$[\text{0.031 変動係数 (\%)}] = (\text{分散分布の標準偏差} / \text{分散平均値}) \times 100$$
 これ、分散分布の必要量は、分散平均値 (Dn) に加え、分散分布の値がが体内に転送プロセスでの両極出現率に大きく寄与する、すなわち (Dv/Dn) が 1.3 を超える場合又は変動係数が 20% を超える場合には、分散平均値 (Dn) が本動物の範囲内にあるても現在、これは良好に行われる反面、転写時に飛び散りや凝着されたり下すたりが存在することで例にハートン再現性が低下するようになる。

【0091】本発明で要なことは、本発明のトナーの表面が、メタノールに可溶なタナノール可溶樹脂成分を0.1乃至5.0重量%、好ましくは0.2乃至4.0重量%、より好ましくは0.5乃至2.0重量%含有することが良い。メタノール可溶樹脂成分の含有量が0.1重量%未満である場合には、高濃度のトナー副粉集性を同時に満足できなくなり、5.0重量%を超える、と、悪い傾向を有するため実用性に劣るようになる。

[0032] トナーは、メタノール可溶樹脂成分（ソックスレー抽出後）に含まれた、THF可溶樹脂成分（THFのソックスレー抽出により得られる成分）が50質量%以上、好ましくは60乃至99重量%、より好ましくは70乃至95重量%含有する成分が好ましい。トナーのメタノール可溶樹脂成分は、主として、THF可溶樹脂成分の含有量が50重量%未満の場合には、トナーと定算させる分子重量成分が不足し、良好な表面像が得られない場合があり、99重量%を超える場合には、着色剤、その含有する脂肪族アクリル樹脂のゲル成分が不足することにより、着色、定着、帯電性特に不適合を生ずる場合がある。

【0033】さらには、メタノール可溶性成分の最大ガラス転移温度 (T_{g2}) とTHF可溶性成分の最大ガラス転移温度 (T_{g1}) とが以下の関係
 $0\text{ (}^{\circ}\text{C)} < T_{g2} - T_{g1} \leq 150\text{ (}^{\circ}\text{C)}$ 、 $50\text{ (}^{\circ}\text{C)} \leq T_{g1}$

を測定することが好ましい。
 【0034】ここで、 T_g は図3に示す通り、メタノール可溶樹脂成分の最高ガラス転移温度であり、 T_g は図2に示す通り、 T_H は可溶樹脂成分の最大ガラス転移温度である。

[0035] T_{g1} と T_{g2} との関係は、好ましくは $100 < T_{g2} - T_{g1} \leq 100$ で、より好ましくは $20 < T_{g2} - T_{g1} \leq 80$ であることが低温度性と耐熱性を負

にすることができる。 $T_{g2}-T_{g1}$ が 0°C 以下であるとメタノール可溶樹成分のトナー粒子表面存在量が上記の範囲内にある場合でも溶解性を十分満足することができなくなり、 $T_{g2}-T_{g1}$ が 150°C を超えると十分に溶解性を満足できなくなる場合を生じる。

【0035】本発明において、トナーの T_g が50℃以上であることが好ましい。好ましくは50乃至80℃であり、さらに好ましくは65乃至70℃である。 T_g の温度が50℃未満の場合は、トナー粒子表面に吸着が促進されて、トナー粒子の融解を良好に防止することができない場合がある。また、高すぎる場合には、使用定着率が低下するようになる。

【0037】本発明において、メタノール可溶抽出成分とは、トナーを所定量メタノール中に分散し、図1に示すソックレスレー抽出器を用いて抽出された成分という。

【0038】本発明において、メタノールによる第1のソックレスレー抽出のみでHFEによる第2のソックレス

一抽出により抽出されるTHF可溶樹脂成分とは、上記のメタノールによるソックスレー抽出後のメタノール不溶成分をさらにTHF中に分散し、ソックスレー抽出器を用いて抽出された成分をいう。

【0039】本発明において、トナーは、T.H.F可溶樹脂成分のGPCによるポリスチレン標準の分子量分布において、好ましくは、分子重2000乃至10000の樹脂に極大値を有し、分子重200乃至1000の成分を3重量%以下含有することが良く、より好ましくは1重量%含有することが良い。この条件を満たす場合には、本発明のトナーが、乾阻環境下での断プロテッキング性、凝集性をより良くし、さらに乾燥安定性をより向上させることができる。

【0040】極大値が分子量20000乃至100000の領域に存在せず、分子量2000未満の領域のみに存在する場合に、トナー収率が超えぬく、極大値が分子量2000乃至100000の領域に存在せず分子量10000を超える領域のみに存在する場合には、パッキングによる収束は防止できるが、定着阻度を上昇させる傾向にある。さらに分子量200乃至1000の成分の含有量が3重量%を超える場合には、特に高湿度において、パッキングによる収束を良好に防止することが難しくなる。

【0041】また、本発明に用いるトナーのメタノール可抽出組成分は、極性基を有する樹脂を含有すること
が好ましい。極性基を有する樹脂を用いることで本発明
の好ましいトナーの製造方法において重合用溶媒として
用いるメタノール及び/又はエタノール含有重合用混合
溶媒に溶解することによって表面に安定して存在するこ
とができ、本発明のような粒度分布のシャープなトナー
の格調性の安定化をよりよくし、さらに、高湿度下で
の印刷操作性を増すことができる。

【0042】極性基としては、例えばドロキシル基、

カルボキシシル基、エステル基、アミド基、エーテル基及び
ビスルナン酸基が挙げられる。
[10043] 本発明トナーの好ましい製造方法について
述べる。

[0044] 本発明のトナーは、好ましくは、重合性単量体から重合形成中で反応重合して得られるトナー粒子を含む。特に重合用溶媒中に溶解しなかった重合成分より生成する重合体は、該重合用溶媒中に溶解しない重合性単量体を少なくとも含有する重合性単量体組成物、及び、該重合用溶媒に可溶である重合体組成物を溶解して重合反応を促進する工法、すなわち重合反応系中で該重合性単量体組成物を重合する工程（以下、重合）により得られた重合体と乾燥用溶媒で洗浄する工程、及び洗浄された重合体からトナーを生産する工法、を得るようなトナーの製造方法によって製造されることが好ましい。

【0045】本発明のメタノール可溶樹脂組成物としては、主に上述した重合用溶媒に可溶な重合体組成物が含有される。このような重合体組成物の具体例としては、ポリビロドキシスチレン、ポリスチレンスルホン酸、ビ

ニルフェノール（メタ）アクリル酸エステル重合体、スチレン-ビニルフェノール（メタ）アクリル酸エステル重合体の如きポリスチレン重合体；ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリ（メタ）アクリル酸重合体；ポリ（メタ）アクリレート、ポリクロトリル、ポリエチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート、ポリイソブチル（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アクリル酸又はポリ（メタ）アクリル酸重合体；ポリメチルニルフェノール、ポリエチルニルフェノール、ポリ（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アクリル酸重合体；セロロース、脂肪アルコール、脂肪ニルフェノール類；セロロース、脂肪アルコール、脂肪

[illegible]

【0046】これらの中でも好ましく用いられるものは、ガラス転移温度の高いポリビドロキシシタレン、ポリマテレンスルホン酸、ビニルフェノール（以下）アクリル酸エステル共重合体及びエステル（以下）フェノール（タタ）アクリル共重合体と共重合体とが挙げられる。この重合体組成に可溶な重合体組成物は、好ましくは重合平均分子量が3000乃至30000、より好ましくは重合平均分子量が5000乃至150000であることが、メタノール可溶組成成分として存在する。

15
(9) 1. ヴルベントハイクレット37, C. 1. ヴルベント
22, C. 1. ヴルベントブル-53, C. 1.
ブルベントブル-78, C. 1. ヴルベントブル-8
3, C. 1. ヴルベントブル-84, C. 1. ヴルベ
ントブル-85, C. 1. ヴルベントブル-86, C.
1. ヴルベントブル-104, C. 1. ヴルベントブル
-191, C. 1. ヴルベントブル-194, C. 1.
ブルベントブル-195, C. 1. ヴルベントグリーン
24, C. 1. ヴルベントグリーン25, C. 1. ヴル
ベントブラウエン3, C. 1. ヴルベントブラウエン8の如
き抽出が施される。

【0061】市販染料としては、例えば、三酸化成のダ
イアジンYellow-3G、Yellow-F、Y
ellow-H₂O、Yellow-HG、Yellow
-HC、Yellow-HL、Orange-HS、
Orange-G、Red-GG、Red-S、Red
-HS、Red-A、Red-K、Red-H5B、V
iolet-D、Blue-J、Blue-G、Blu
e-N、Blue-K、Blue-P、Blue-H3
G、Blue-4C、Green-C、Brown-A
や、保土お化年の置換SOT染料 Yellow-
1、Yellow-3、Yellow-4、Orange
-1、Orange-2、Orange-3、Scar
let-1、Red-1、Red-2、Red-3、
Brown-2、Blue-1、Blue-2、Vio
iolet-1、Green-1、Green-2、Gre
en-3、Black-1、Black-4、Blac
k-8、Black-8や、オリエント化学工業のオイ
ルブラック、オイルカラーYellow-3C、Yel
low-GG-S、Yellow-#105、Oren
ge-PS、Orange-PR、Orange-#2
01、Scarlet-#308、Red-5B、Br
own-GR、Brown-#416、Green-B
G、Green-#502、Blue-DOS、Blu
e-LIN、Black-H8R、Black-#380
3、Black-EB、Black-EX、佐化学工
業のスピラスタ プル-GP、プル-OR、レッド-
FB、レッド-3B、イエロ-FL7C、イエロ-GC
や、日本化薬 カヤロン ポリエステル ブラックEX
-SF300、カヤセットRed B、プル-A-2R
があげられる。

【0082】さらに本発明のトナーでは黄色剤として炭性体を利用して、固性トナーを得ることもできる。

【0063】本発明に使用する重合開始剤としては、従来知られているいかなるものでも使用することができ、かかる重合開始剤としては例えば、ラジカル重合性の開始剤として、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルトリニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メチルシ

16

-2, 4-ジメチルパレニトロトリル等のアゾ系もしくはジメチルアゾベンゼン系金属錯体: 2, 2'-アゾビス-(2-アミノジグロバパン) ジクロロリド, 2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンインソプチルアミン), 2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンインソプチルアミン)のアミン化合物: ペンソジメチルアミン, ジクロロリド等のアミン化合物: ペンソジメチルアミン-オキサライド, メチルエチルケトンパーオキサライド, ジンブクロビルパーオキサライド-ホモマー, クメンヒドロパーオキサライド, 2, 4-ジクロロペンソイルパーオキサライド, ラウロイルパーオキサライド等の過酸エステル系化合物: 過酸カルボン酸, 過酸アミン, 過酸アミン-ニクモル酸等の過酸カルボン酸及び上述した開始剤の重合を助成することである。

【0064】アニオン重合性の開始剤としては、例えば、 $\text{S}^{\text{R}}\text{R}_2$ 、 CaR_2 、 K 、 KR 、 Na 、 NaR 、 Li 、 LiR 、ケチル、 $\text{R}-\text{MgR}$ 、 $\text{R}-\text{ONa}$ 、 $\text{R}-\text{O}-\text{Li}$ 、水酸化カリウム、水酸化カリウムの如き強アルカリ類； R は、水酸化ナトリウム、アンモニウムの如き弱アルカリ類； $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ 、水（但し R はアルキル基を示す）とが挙げられる。

【0056】カチオン重合性の開始剤としては、例えば、 SnCl_4 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 、 TiCl_3 を使用することもできる。

[illegible]

〔0067〕本発明のトナーは、揮発性を抑制する目的で荷電剤(制剤)を添加することでもできる。荷電剤(制剤)としては、通常トナーに使用される公知の正荷電剤(制剤)もしくは負荷電剤(制剤)のいずれのものであっても使用することができ、荷電剤(制剤)としては、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、四級アゾニウム系染料、アミン系あるいはイミン系化合物、サリチル酸塩、アルキルサリチル酸の金属化合物、金/アゾ系染料、カルボキシル基又はスルホキシル基を有する化合物、ニトロプロフィン等のフミン酸及びフミン酸類を挙げることができる。

【0068】本発明のトナーは、吸着性、帯電性を向上させるための外被剤を添加することができる。外被剤として、通常トナーに使用される公知の1かつかの2つは、例えば、シリカ、酸化チタン、アルミナの如き微粉である。本発明のトナーに付ましく使用される外被剤としては、BETが300m²/g以上のものが挙げられる。

17
300 m²/g未満でも使用は可能であるが、微小粒径に加え、粒度分布がシャープなトナーの均一な裏面状態を確保し、帯電を良好に行うために必要である。

【0089】本発明のトナーは、キャリア粒子と混合し、二成分系現像剤として使用することでもできる。キャリアとしては、酸剤、マグネタイト、フェライト、磁性体分散剤用キャリアの如き炭素質用いられているキャリアを、以下である。好ましくは、その面積平均粒径が $3.0\mu\text{m}$ 以下であることがトナーに十分な電荷を付与するために必要である。

【0070】本発明で使用する測定方法について説明する。

【0071】(1) トナーのゾックスレー抽出量による可溶性固成分の抽出

図1に示すソックスー抽出器により可溶樹脂成分の抽出を行う。

【0072】トナー粉末をばね4として10μを精製 (W) し、内径Bが2.4mmφの円筒部22に入れ る。この円筒部22を内径Aが3.3mmφの抽出管8の 中にネットする。

【0073】次に、荷重メタノール150gをフラスコ7に入れ、これを時速5中に、抽出管8の上に冷却管1をセットし、水を注ぎ、冷却管の温度を上げ80℃にする。メタノールが蒸発し、抽出管からメタノール凝がたまり、抽出管に凝下される。抽出された抽出物はフラスコ中にたまり、まゐる。2.0時間抽出した量、フラスコ7中の抽出液をビーカー1により、減圧下でメタノールを留去させ、残留分(メタノール可溶抽出成分)の重量を精算(W_2)。すなわち、フラスコを新しく空く。その中に、THF精算160g入れる。メタノールと同量の溶剤をして、1.0時間抽出を行なう。抽出液をビーカー1により、減圧留去して、残留分(THF可溶抽出成分)の重量(W_2)を測定する。

$$\frac{2}{W_1} \times 100$$

THP可溶増粘成分 (重量%) = $(W_3/W_1) \times 100.0$
 【0075】 (2) THF可溶増粘成分の最大ガラス転移点 (T_{g1}) 及びメタノール可溶増粘成分の最高ガラス転移温度 (T_{g2}) は、DSC測定装置 (M-DSC TA-インストリメンツ社製) を用いて測定する。測

入定材料は80mgを材料する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定促進度範囲20℃～200℃の間で、昇温速度1℃/分で驚瓜系下で測定を行う。このときのモジュレーション振幅は±0.6℃、周波数1/minで測定する。得られるT_gはリバーシブルヒートフロー曲線から最大ガラス転移温度(T_g)を計算する。原則は、吸熱曲線のベースラインと吸熱による曲線の傾斜との交点の中心値をT_gとする。裏面の吸熱曲線が存在する場合には、T_gは下向き側から得られるT_gをもつ最大値とする。裏面では大気雰囲気中から得られるT_gをもつ最大値とする。

ガラス転移点 (T_g) とし、又メタノール可溶性組成分では、最高濃度を示す T_g を最高ガラス転移点 (T_g) とする。

【0076】(3) 本発明のトナーの分子量分布は、GPC測定装置(HLC-8120GPC 東ソー(株) 社製)を用いて測定する。

【0077】測定条件
カラム: TSK gel HM-M (6.0×15cm) の
2通

温度 : 40℃
溶剂 : THF
转速 : 0.6 ml/min

出題: R1

サンプル濃度: 0.1%の試料を10 μ l

【0078】サンプル調製は、試料をTHF中に入れ、数時間放置した後十分反とうし（試料の含有率がなくなるとまで）、さらに12時間静置する。サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.45μm）を通過させたものをGPC試料とする。

【0079】特選炭は、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子重分布曲線を使用する。得られた分布曲線(10.0M)より、分子重分布値を求める。さらに、分子重200~1000迄の累積曲線から、トナー粒中に含まれる極微分子重成分の算出を行う。

【0080】(4) 本発明に用いるトナー粒子の粒径の測定は、静電平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上のトナーについては、レーザーサイズ分散分布測定装置(CIS-1000 GALA1社製)を用いて、 $0.4\mu\text{m}$ から $60\mu\text{m}$ の範囲内で粒子の測定を行う。該料は、水 100ml に

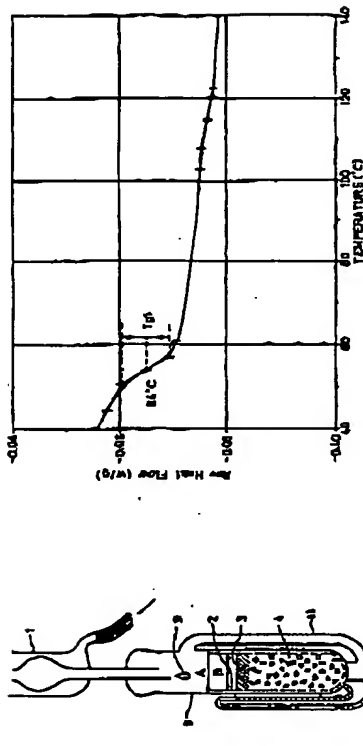
界面活性剤 (7ルキルベンゼンスルホン酸塩) 0.2 ml
1) 加えた溶液にトナー0.5乃至2mlを加え、超音波を入
力装置で2分間分散した後、マグネット入力で、その中に入
れたキュービセルに水を8ml程度入れ、その中に超
音波分散した試料をビペットで1、2滴添加する。これ
から得られる体積平均粒径 (D_v)、質量平均粒径 (D_m)、標準偏差性、
($S.D.$) をもとに、分散平均粒径、
分散率、分散、凝集状態を求める。

190811 顕微平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満のトナーについて、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM-800 日立製作所製) を用いて、 $5000\times$ 倍の写真を得り、その写真をもとに水平方向フェレ径を $0.05\mu\text{m}$ 以上の検出限界以上となるように測定する。この数値を G とする。その平均をもって、個微平均粒径とす。この数値を G と $S=1.00$ と同様の計算式により体積平均粒径、重量平均粒径を求め、

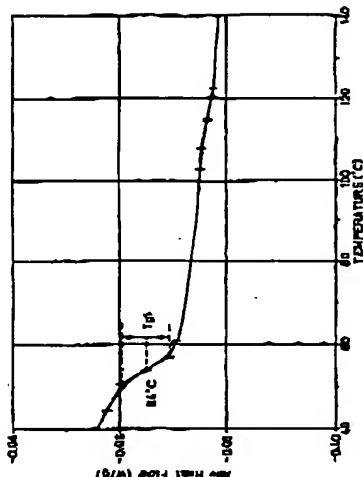
【0082】(6) 本発明で使用する樹脂組成物の製造方法は、トナーとキャリアを現像剤化するとき、適当な割合（2～15重量％）となるように混合し、タープタミキサーで180秒攪合する。この配合粉体（現像剤）を底部に63.5メッシュの導電性スクリーン（

(18)

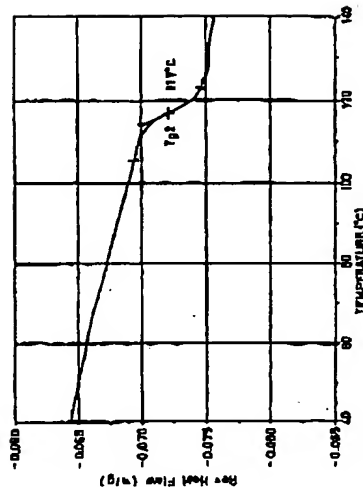
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 堀田 武彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 坂藤 仁
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(17)

37

実施例	形状係数 α (1/°C)	熱膨張率 β (1/°C)	熱伝導率 κ (W/mK)	熱容量 Cp (J/gK)
実施例1	1.48	A	A	-32.4
実施例2	1.44	A	A	-32.0
実施例3	1.48	A	A	-31.8
比較例1	1.45	A	D	-30.0
比較例2	1.45	A	B	-33.1
比較例3	1.41	B	E	-30.7
比較例4	1.39	C	E	-30.1
実施例4	1.51	B	B	-25.5
比較例5	1.47	E	E	-24.8
実施例5	1.45	A	A	-40.9

【0168】*1) ハーフトーン再現性の評価基準 E: 段差がはぐれず、塊が見られる

A: ドットの粗さがなく、非常に良好

B: 飛び散りはなく、ドット形状はややばらつきがあるが、良好

C: 飛び散り、ドット形状にばらつきがあるが、問題なし

D: 飛び散り、ドット形状にばらつきが顕著

E: ドットのあるべきところに現像されていない、または飛び散りひどい

【0169】*2) 線画性の評価基準

A: パッキンがはく離してなく、非常にサラサラであり、非常に良好

B: パッキンが一部はく離しているがほとんどサラサラとなり、良好

C: パッキンがはく離しているがほとんどサラサラとなり、問題なし

D: パッキンがはく離し、やや段差が見られる

【0170】

【発明の効果】本発明は、可燃性で、かつ粒度分布のシヤープなトナーであり、そのトナー表面にメタノールに可溶性表面組成成分を一定の範囲で含有することにより、高面質化を達成するとともに高温度域下でも融集することなく低温度域性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられるソックスレー抽出器の説明図である。

【図2】THF可溶性組成成分の最大ガラス転移点 (Tg) を説明するための実施例1のトナーのTHF可溶性組成成分のDSC曲線を示す。

【図3】メタノール可溶性組成成分の最高ガラス転移点 (Tg) を説明するための実施例1のトナーのメタノール可溶性組成成分のDSC曲線を示す。